Über die Einwirkung

von

Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid

und

Phosphorsulfochlorid auf Thiophenol

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Georg Linus Linke

aus Guhrau (Schles.)

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1902

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit!

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0037

Einleitung.

Im Jahre 1876 berichtete A. Michaelis[1] zuerst über organische Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe. Bis dahin waren solche Verbindungen nur in der aliphatischen Reihe bekannt und besonders von Thenard und A. W. Hofmann untersucht.

Die erste organische Phosphorverbindung, die A. Michaelis darstellte, war das Phosphenylchlorid, dessen Ausgangspunkte Benzol und Phosphortrichlorid einerseits und Benzol und Quecksilberdiphenyl andrerseits waren. Beide sehr umständliche Darstellungsmethoden wurden bald durch eine andere verdrängt, die, auf der von Friedel und Crafts entdeckten Reaktion basierend, von A. Michaelis und Paneck ermittelt wurde und auf alle aromatischen Kohlenwasserstoffe angewandt werden konnte. Nach dieser wurde der betreffende Kohlenwasserstoff mit Phosphorchlorür bei Gegenwart von Chloraluminium am Rückflusskühler erhitzt. Aus dem petrolätherischen Auszuge liess sich leicht das Chlorphosphin isolieren. Auf diese Weise stellten

[1] Annalen d. Chemie 181, 265.
[2] „ „ „ 212, 203.

A. Michaelis und seine Schüler eine grosse Anzahl von Homologen des Phosphenylchlorids dar, z. B. Michaelis und Paneck[1] die Tolylchlorphosphine, Michaelis und Weller[2] ähnliche Verbindungen des Xylols, Michaelis und Katzenstein die Chlorphosphine des Anisols und Phenetols. In allen genannten Verbindungen tritt der Rest des Phosphortrichlorids — PCl_2 —, den A. Michaelis[3] „Chlorphosphin" genannt hat, an die Stelle des Wasserstoffatomes, das an Kohlenstoff gebunden war. Es kommt diesen Verbindungen allein die Bezeichnung der eigentlichen oder C-Chlorphosphine zu, während durch Substitution des Wasserstoffs, der an Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel gebunden war, Verbindungen entstehen, die A. Michaelis[4] unterschiedlich von den eigentlichen Chlorphosphinen als O- bezw. N- oder S-Chlorphosphine bezeichnete. Die Derivate des Phosphoroxychlorids und Phosphorsulfochlorids nannte er Oxychlorphosphine und Sulfochlorphosphine, denen ebenfalls die oben angegebenen Zeichen vorgesetzt wurden. Je nachdem in den Verbindungen PCl_3, $POCl_3$, $PSCl_3$ ein, zwei oder drei Cl-Atome durch Radikale ersetzt sind, pflegt man von primären, sekundären O-, N- oder S-Chlorphosphinen, bezw. Oxychlorphosphinen, Sulfochlorphosphinen, oder tertiären Phosphinen, bezw. Phosphinoxyden

[1] Berichte 21 pag. 1494.
[2] Dissertation Rostock 1891.
[3] Annalen d. Chemie 260, 1.
[4] Berichte 27 pag. 2556.

und Phosphinsulfiden zu sprechen. Die Säurederivate der O-Chlorphosphine und O-Oxychlorphosphine werden dementsprechend als O-phosphinige Säuren und O-Phosphinsäuren bezeichnet.

A. Michaelis hat auf dem vor 1894 noch wenig bearbeiteten Gebiete der O- und N-Chlorphosphine zahlreiche Untersuchungen ausführen lassen. Die ersten Repräsentanten der armatischen O-Chlorphosphine waren die von Noack[1] 1882 dargestellten Phenolderivate des Phosphortrichlorids nämlich das

primäre O-Chlorphosphin $C_6 H_5 OPCl_2$
sekundäre O-Chlorphosphin $(C_6 H_5 O)_2 PCl$
und das tertiäre Phosphin $(C_6 H_5 O)_3 P$.

Die so erhaltenen Verbindungen bildeten Flüssigkeiten von hohem specif. Gewichte und Lichtbrechungsvermögen, rauchten zum Theil an der Luft stark und zersetzten sich mit Wasser heftig. Einige Derivate der genannten Körper zeigten eine interessante Isomerie mit den von A. Michaelis dargestellten Abkömmlingen des Phosphenylchlorids.

Jacobsen[2] stellte zuerst die O-Oxychlorphosphine des Benzols und die entsprechenden Säuren dar. 1894 erhielt Knauer[3] die O-Chlorphosphine und O-Oxychlorphosphine der zweiwertigen Phenole, des Brenzkatechins, des Resorcins und des Hydrochinons. Die Monomethylester

---

[1] Annalen d. Chemie 213, 85.
[2] Berichte 8 pag. 1521.
[3] Dissertation Rostock 1895.

dieser Phenole unterzog Meissner[1] einer eingehenden Untersuchung. Kunz[2] stellte ein Jahr später die O-Chlorphosphine und O-Oxychlorphosphine der beiden Naphtole (α und β) und in erfolgreicher Weise deren Derivate, wie Säuren, Salze, Ester und Phenylhydrazide her.

Jedamski[3] untersuchte das O-Chlorphosphin und O-Oxychlorphosphin des Pseudocumenols und Rocholl das O-Chlorphosphin des p. Chlorphenols.

Ebenso eingehend sind auch die N-Chlorphosphine im hiesigen Universitätslaboratorium untersucht worden. Aus dem reichen Material der gelieferten Arbeiten sei erwähnt, dass Michaelis, v. Soden und Rudert die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf freies Anilin, später Schulze die desselben Chlorides auf salzsaures Anilin untersuchten. Letzterem gelang es leicht die noch fehlenden Verbindungsstufen:

$$R.\ NH\ POCl_2$$

$$R.\ NH\diagdown\!\!\diagup POCl$$

$$R.\ NH\diagup\!\!\diagdown$$

sowie die Ester derselben darzustellen.

Ferner untersuchte Höfker[4] die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Mesidin, Pseudocumidin und Phenetidin. Gleichzeitig arbeiteten P. Otto, W. Heinrici, Silberstein und L. Aschner

---

[1] Dissertation Rostock 1896.
[2] „ „ 1897.
[3] „ „ 1897.
[4] „ „ 1895.

über die Einwirkungsprodukte des genannten Chlorides auf gechlorte und bromirte Amine (Inaugural-Dissertationen Rostock 1895—1896).

P. Rudert[1] erhielt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf o- und p- Toluidin je ein tertiäres Phosphinoxyd, desgleichen durch Phosphorsulfochlorid je ein tertiäres Phosphinsulfid, während Steinkopf[2] durch Einwirkung von Phosphorsulforchlorid auf Piperidin zu einem primären N-Sulfochlorphosphin gelangte.

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!Cl + 2\ C_5H_{10}NH =$$

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!C_5H_{10}N + C_5H_{10}NH_2Cl$$

Um secundäres Sulfochlorphosphin zu erhalten, liess er, zwei Moleküle Piperidin und ein Molekül Monopiperidin-N-Sulfochlorphosphin aufeinander einwirken:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!C_5H_{10}N + 2\ C_5H_{10}NH =$$

$$\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ C_5H_{10}N \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!Cl +$$

$$C_5H_{10}NH\ .\ HCl.$$

Von Autenrieth und Hildebrandt[3] sind auch primäre und sekundäre O-Sulfochlorphosphine, bzw. Phosphinsulfide auf einem anderen als dem bisher üblichen Wege dargestellt worden. Die genannten Chemiker liessen nämlich Phosphorsulfochlorid auf

---

[1] Dissertation Rostock 1892.
[2] „ „ 1897.
[3] Berichte 31 1094.

eine alkalische 10% Phenollösung im Verhältnis von 2—3 Molekülen des letzteren und 1 Molekül des ersteren — ohne Erwärmen — auf einander einwirken und kamen so zu den oben genannten Substanzen während man nach Versuchen von Anschütz und Emery[1] durch direktes Kochen von Phosphorsulfochlorid und Phenol-Sulfochlorphosphine nicht erhält.

Eben so leicht gewannen die genannten Forscher die O-Sulfochlorphosphine von p.-Kresol, p.-Chlorphenol α- und β-Naphtol.

Diesen zahlreichen O- und N-Chlorphosphinen bezw. Oxy- und Sulfochlorphosphinen stand bisher noch kein S-Chlorphosphin gegenüber. Hingegen hatte Schwarze[2] ausser einem O-Phosphinsulfid auch bereits ein S-Phosphinoxyd und ein S-Phosphinsulfid erhalten.

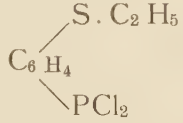
Mit diesen Verbindungen haben sich neuerdings Autenrieth und Hildebrandt[4] beschäftigt. Schwarze[3] erhielt das Triphenyl-O-phosphinsulfid $PS(OC_6H_5)_3$ durch Erhitzen von Phenol mit Phosphor sulfochlorid und beschreibt es als nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 49°, während Autenrieth und Hildebrandt die Verbindung nach der oben angegebenen Methode als Krystalle vom Schmelzpunkt 53° erhielten. Das Triphenyl-S-phosphinoxyd $PO(SC_6H_5)_3$, das Schwarze als Triphenyltrithiophosphat bezeichnet, stellte dieser durch Erhitzen

[1] Annalen der Chemie 253. 117.
[2] Journ. p. Ch. [2] 10,234.
[3] Berichte 31, 1094, 33, 2111.

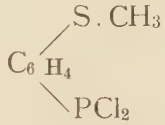
von Phosphoroxychlorid mit Thiophenol dar, Autenrieth durch Schütteln der beiden Substanzen mitNatronlauge. Nach Schwarze schmilzt dasselbe bei 72°, nach Autenrieth und Hildebrandt bei 114°, ein Schmelzpunkt, den ich bestätigen kann. Das Triphenyl-S-phosphinsulfid PS $(SC_6H_5)_3$ endlich wurde von Schwarze durch Erhitzen von Phosphorsulfochlorid mit Thiophenol erhalten. Es bildet nach ihm seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 86°, was ich ebenfalls bestätigen kann. Auch analoge Verbindungen wie PS $(OC_6H_4Cl)_3$ sind erhalten.

In den Äthyl- und Methylester des Thiophenols wurde bereits der Chlorphosphinrest unter Anwendung von geschwächtem Aluminiumchlorid eingeführt.

Bungardt[1] stellte das Thiophenetylchlorphosphin



Groebe[2] das Thioanisylchlorphosphin



und deren Derivate dar.

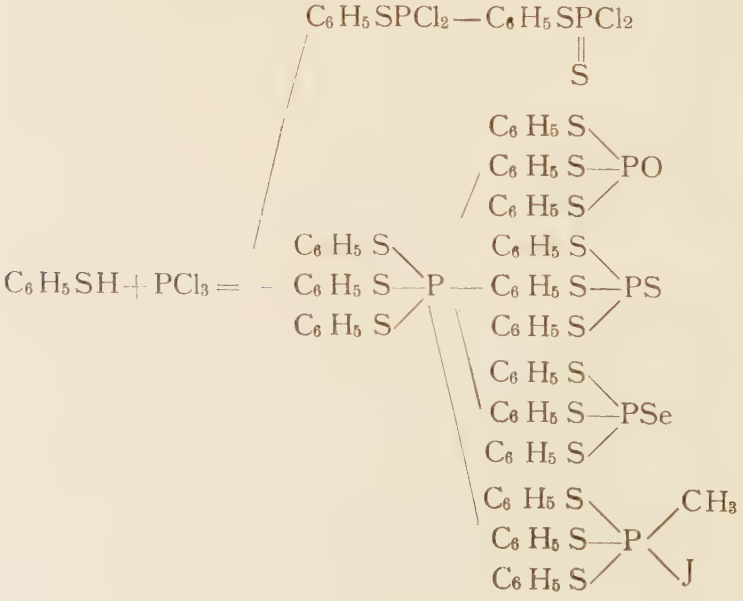
Beide Chlorphosphine sind keine Vertreter der S-Chlorphosphine, sondern gehören in das Gebiet der C-Chlorphosphine, da der Chlorphosphinrest an Kohlenstoff gebunden ist.

[1] Dissertation Rostock 1896.
[2] „ „ 1896.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis untersuchte ich die Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphoroxydchlorid und Phosphorsulfochlorid auf Thiophenol.

Trotz wiederholter verschiedenartiger Versuche gelang es mir nur ein primäres S-Chlorphosphin darzustellen. Nach den von mir gemachten Erfahrungen ist es ausgeschlossen, ein sekundäres S-Chlorphosphin, wie primäre und sekundäre S-Oxychlorphosphine bezw. S-Sulfochlorphosphine von Thiophenol herzustellen. Dagegen bekam ich von jedem Chlorid ein schön krystallisierendes tertiäres S-Phosphin. Die Wege, um zu diesem zu gelangen, sind unter einander verschieden.

In Folgendem gebe ich die Ergebnisse meiner Arbeit in übersichtlicher Form an:

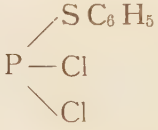


$$C_6H_5SH + POCl_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S \\ C_6H_5S \end{matrix} \!\!> PO$$

$$C_6H_5SH + PSCl_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S \\ C_6H_5S \end{matrix} \!\!> PS$$

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Thiophenol. Thiophenyl-S-Chlorphosphin.



Zur Darstellung des primären S-Chlorphosphins verfuhr ich in der Weise, dass ich ein Molekül Thiophenol (30 gr) mit etwas mehr als einem Molekül (50 gr) Phosphortrichlorid in einem, an einen Rückflusskühler angeschmolzenen Kolben vermischte. Die Reaktion trat sofort unter Gelbfärbung der Mischung in heftiger Weise ein. Nachdem die Salzsäureentwickelung nachgelassen hatte, erwärmte ich den Kolbeninhalt noch drei Stunden auf dem Wasserbade. Ein Erwärmen im Kohlensäurestrom ist, wie ich später herausfand, nicht unbedingt nötig. Jedoch ist es für eine reichliche Bildung von primärem S-Chlorphosphin erforderlich, Temperatur und Zeit innezuhalten. Steigert man die Temperatur auf 150° und erhitzt vielleicht 6—8 Stunden, so erreicht man nicht die Hälfte der Ausbeute als sonst. Das primäre S-Sulfochlorphosphin spaltet sich dann in

tertiäres Phosphin und Phosphortrichlorid nach der Formel:

$$3\ C_6\ H_5\ S\ PCl_2 = (C_6\ H_5\ S)_3\ P + 2\ PCl_3$$

Der wenig gelb gefärbte Inhalt des Kolbens wurde nunmehr der fraktionierten Destillation unterworfen und zwar wurde zuerst das überschüssige Phosphortrichlorid durch Erwärmen bis auf 130° abgetrieben. Dies geschah bei gewöhnlichem Luftdrucke. Darauf wurde der Inhalt im luftverdünnten Raume und zwar diesmal unter Zutritt von trockener Kohlensäure durch ein Kapillarohr destilliert. Anfänglich ging noch etwas Phosphortrichlorid über, so dass die Vorlage gewechselt werden musste.

Dann stieg die Temperatur rasch auf 120°. Bei 125°—130° und 10 mm Luftdruck destillierte die Hälfte des Inhaltes in die Vorlage über. In der Annahme in dem erhaltenen Destillat das primäre Chlorophosphin zu besitzen, erhitzte ich weiter, um eventuell zu einem secundären zu gelangen. Bis 140° ging von der erhaltenen Verbindung noch etwas über dann aber stieg der Quecksilberfaden ohne Pause schnell bis 190°. Der Kolbeninhalt verfärbte sich dunkelbraun und es sammelten sich einige gelb gefärbte Tropfen in der Vorlage an. Um zu erfahren, ob diese chlorhaltig seien, machte ich mit den im Röhrchen sitzenden Tropfen vermittelst eines ausgeglühten Kupferdrahtes eine Flammenreaktion und fand, dass kein Chlor vorhanden war. Die letzten Reste des Destillates waren nichts anderes als ein Zersetzungsprodukt. Das Ende der Destillation war hiermit angezeigt. Die dunkelbraune Masse,

die nichts anderes als tertiäres Phosphin enthalten konnte, wurde mit Äther verdünnt und mit ausgeglühter Tierkohle gereinigt. Nach Verdunsten des Filtrates erhielt ich einige schöne Krystalle, die organischer Natur waren und bei 76—77° schmolzen. Aus dem ersten Destillat suchte ich durch erneute Destillation im Vakuum ein einheitliches Produkt zu erhalten. Wiederum ging bei 10 mm und 125° Druck die Hauptmenge über.

Man konnte annehmen, dass die erhaltene Flüssigkeit die Verbindung

$$C_6H_5\,S.\,PCl_2$$

oder auch die sekundäre Verbindung

$$\begin{matrix} C_6H_5\,S \\ C_6H_5S \end{matrix}\!\!>\!P-Cl$$

sei. Um dies festzustellen, wurde zunächst eine Chlorbestimmung ausgeführt. Wie ich durch zwei Versuche fand, ist es nicht möglich diese nach der Methode von Carius vorzunehmen. Salpetersäure wirkt so heftig unter Feuererscheinung auf die Substanz ein, dass die Rohre sofort zerspringen, wenn die Flüssigkeit mit der Salpetersäure in Berührung gelangt. Die Bestimmung wurde daher durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk im einerseits zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. Desgleichen wurde der Phosphorgehalt bestimmt, indem die Substanz mit Ätzkalk in einem offenen 8 mm weiten Rohr im Säurestoffstrome geglüht und der Rohrinhalt sodann in Salpetersäure gelöst

und der Phosphor unter Anwendung von Molybdänflüssigkeit in bekannter Weise bestimmmt wurde.

I. Chlorbestimmung.

0,2871 g Substanz gaben 0,3818 AgCl entsprechend einem Gehalte von 32,88 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 33,65%	32,88%

II. Chlorbestimmung.

0,3149 g Substanz gaben 0,4281 AgCl entsprechend einem Gehalte von 33,62% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 33,65%	33,62%

Kohlenstoffbestimmung.

0,2440 g Substanz gaben 0,3070 CO_2, entsprechend einem Gehalte von 34,30% C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 34,12%	34,30%

Wasserstoffbestimmung.

0,2440 g Substanz gaben 0,0695 H_2O, entsprechend einem Gehalte von 2,84% H.

Berechnet:	Gefunden:
H = 2,37%	2,84%

Phosphorbestimmung.

0,2705 g Substanz gaben 0,1421 $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von 14,68% P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 14,69%	14,68%

Die Gesammtübersicht giebt folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 33,65	33,62
C = 34,12	34,30
H = 2,37	2,84
P = 14,69	14,68

Da das sekundäre S-Chlorphosphin nur 12,43 % Cl enthält und die analytisch gefundenen Prozentzahlen mit den theoretisch berechneten nahe übereinstimmen, so ist die erhaltene Verbindung als das primäre Thiophenyl-S-Chlorphosphin anzusprechen.

Bildung und Konstitution des primären S-Chlorphosphins.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Thiophenol unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas zwingt zu der Annahme, dass der Phosphinrest — PCl_2 — an Stelle des extraradikalen Wasserstoffatomes des Thiophenols getreten ist und das frei werdende Cl-Atom des Phosphortrichlorides sich mit dem Wasserstoffatome verbunden hat. Nach diesen Thatsachen lässt sich der Verlauf der Reaktion durch folgende Formel zum Ausdruck bringen.

$$C_6H_5SH + P\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} = S.C_6H_5\,P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + HCl$$

Eigenschaften des primären Thiophenyl-S-Chlorphosphins.

Dieser neue Körper bildete eine wasserklare, nach langem Stehen schwach gelbliche, kaum leichtflüssige, wie alle Chlor- und Oxychlorphosphine sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 1,2560 gegen Wasser von 15^0 besitzt. An der Luft bildet das Chlorphosphin Dämpfe, und besitzt den allen organischen Phosphorverbindungen eigentümlichen Geruch. Wird der Körper in einem offenen Schälchen 24 Stunden der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so verliert sich dieser Geruch ganz, der Körper spaltet sich in tertiäres Phosphin, das sich krystallinisch ausscheidet und Phosphortrichlorid, das durch Feuchtigkeit in phosphorige Säure übergeht. Die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\ C_6 H_5 S PCl_2 = (C_6 H_5 S)_3 P + 2\ PCl_3$$

$$3\ H_2 O + PCl_3 = H_3 PO_3 + 3\ HCl$$

Eine Zersetzung entsprechend der ersten Gleichung findet auch statt, wenn die Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohre auf 180^0 14 Stunden lang erhitzt wird. Ihr Verhalten gegen Wasser ist ähnlich dem verschiedener O-Chlorphosphine. Z. B. des Knauer'schen Resorzin-O-Chlorphosphins und des Meissner'chen sekundären Guajakol-O-Chlorphosphins Beiden Chemikern war es nicht möglich, durch Austausch des Chloratomes gegen eine Hydroxylgruppe eine O-phosphinige Säure analog der von Dr. Kunz[1] dargestellten α Naphtol - O - phosphinigen Säure α $C_{10} H_7 OPO_2 H_2$

[1] Berichte 27 II. pag. 2561.

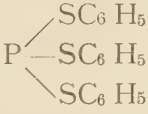
aus dem α - Naphtol-O Chlorphosphin darzustellen. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, tritt unter lebhafter Erwärmung eine milchfarbene Trübung ein. Aus dem ätherischen Auszuge kann man durch Destillation Thiophenol gewinnen. In dem wässerigen Teile verursacht Quecksilberchlorid einen dickflockigen, weissen Niederschlag ein Beweis dass phosphorige Säure entstanden ist. Die Zersetzung ist also entsprechend der Gleichung verlaufen: $C_6H_5S.PCl_2 + 3H_2O = C_6H_5SH + H_3PO_3 + 3HCl$. Dies verschiedene Verhalten des primären S-Chlorphosphins gegen die Luftfeuchtigkeit einerseits, wodurch tertiäres Phosphin und phosphorige Säure entstanden und gegen Wasser, durch welches sich Thiophenol und phosphorige Säure bilden, ist besonders auffallend.

Versuche zur Darstellung eines sekundären S-Chlorphosphins.

Nachdem ich durch die Einwirkung verschiedener Mengen Thiophenol und Phosphortrichlorid nicht zu dem gewünschten Resultate kam, liess ich ein Molekül primäres S-Chlorphosphin und ein Molekül-Thiophenol auf einander einwirken Schon in der Kälte trat eine starke Chlorwasserentwickelung ein, die durch ein kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt wurde. Nach einiger Zeit erstarrte der grösste Teil des Reaktionsproduktes krystallinisch. Die nach 24stündigem Stehen im gut verschlossenen

Glase noch verbliebene Flüssigkeit, ging, im Vakuum destilliert, bei 10 mm Druck und 125° vollständig über. Sie war demnach nichts anderes, als primäres S-Chlorphosphin, während sich der feste Körper als das gleich zu beschreibende tertiäre Thiophenyl-S-phosphin ergab. Die Reaktion erfolgte nicht so, wie erwartet, dass ein Molekül Thiophenol, der angewandten Menge entsprechend, unter Salzsäureentwickelung sich mit einem Molekül primären S-Chlorphosphin umsetzte, sondern es reagierten zwei Moleküle des ersteren mit einem Molekül des letzteren.

Tertiäres Thiophenyl-S-phosphin.



Die bei der Darstellung des primären Thiophenyl-S-Chlorphosphins und bei der versuchten Gewinnung eines sekundären S-Chlorphosphins erhaltenen Krystalle konnten, da sie chlorfrei waren, als tertiäres Thiophenyl-S-phosphin angesehen werden, welche Vermutung durch Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Schwefel- und Phosphorbestimmungen bestätigt wurde.

Kohlenstoffbestimmung.

0,3104 g Substanz gaben 0,6886 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 60,40% C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,36 %	60,40 %

Wasserstoffbestimmung.

0,3104 g Substanz gaben 0,1240 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 4,05 % H.

Berechnet:	Gefunden:
H = 4,19 %	4,05 %

Schwefelstoffbestimmung.

0,2240 g Menge Substanz gaben 0,3354 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 26,56 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 26,81 %	26,56 %

Phosphorbestimmung.

0,2815 g Menge Substanz gaben 0,0840 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,31 % P.

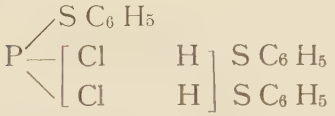
Berechnet:	Gefunden:
P = 8,66 %	8,31 %

Bildung und Konstitution des tertiären Thiophenyl-S-phosphins.

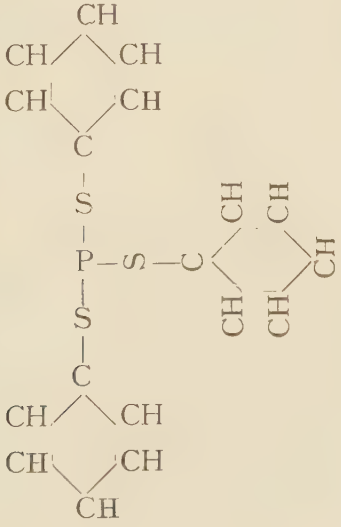
Bei der Einwirkung von einem Molekül Phosphortrichlorid auf ein Molekül Thiophenol erhält man, wie angegeben, neben primären S-Chlorphosphin stets etwas tertiäres S-Phosphin und zwar unter den genannten Umständen ungefähr 10 %. Lässt man hingegen ein Molekül des ersteren auf drei Moleküle des letzteren im Ölbade auf 150° erhitzt, 8 Stunden einwirken, so erhält man ausschliesslich tertiäres

S-Phosphin. Fast quantitativ zu nennen ist die Ausbeute, die man durch Einwirkung von einem Molekül primären S-Chlorphosphin auf zwei Moleküle Thiophenol erhält.

Die Bildung des tertiären S-Phosphins erfolgt in allen Fällen derartig, dass die Chloratome des Phosphortrichlorids bezw. des primären S-Chlorphosphins durch drei bezw. zwei Thiophenylreste ersetzt werden.



Seine Konstitutionsformel lässt sich auf folgende Weise graphisch zum Ausdruck bringen.



Eigenschaften des tertiären Thiophenyl-S-Phosphins.

Die Verbindung bildet grosse, durchsichtige Krystalle mit scharf ausgeprägten Flächen und Winkeln. Sie schmilzt bei 76—77°, löst sich leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig und ist unlöslich in Wasser und verdünnter (50 %) Essigsäure. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird sie rasch zersetzt, indem Thiophenol und phosphorige Säure entstehen. Kochendes Wasser und siedender Alkohol greifen die Substanz weniger leicht an. Erhitzt man den Körper im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 180° mit Wasser oder Alkohol, so erreicht man eine vollständige Zersetzung, als deren Produkte Thiophenol und phosphorige Säure einerseits und Thiophenol und Phosphorigsäure-Äthylester anderseits auftreten. Im letzteren Falle tritt eine Umsetzung ein, die durch die Gleichung:

$$3C_2H_5OH + (C_6H_5S)_3P = (C_2H_5O)_3P + 3C_6H_5SH$$

zum Ausdruck gebracht wird.

Die Einwirkung der Phenole entspricht derjenigen der Alkohole; mit Zunahme ihres Siedepunktes gestaltet sich aber der Austausch des Wasserstoffatomes gegen Phosphor immer schwieriger. Das tertiäre Thiophenyl-S-Phosphin krystallisiert aus Äther in kurzen monoklinen Säulen, während es aus Alkohol in spiessigen Nadeln mit unentwickelten

Kanten und Flächen ohne Erkennbarkeit des Systems krystallisiert.

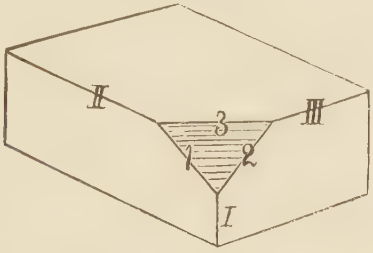
Beobachtete Flächen: Prisma, Basis und Makrodoma.

Die von Herrn stud. Obarski ausgeführte Winkelmessung ergab folgende Zahlen:

I 96^0 54′, II 83^0 6′, III 83^0 4′

1.) 49^0 40′ 2.) 49^0 40′ 3.) 60^0 10′

Die Grundform der Krystalle wird durch folgende Skizze erläutert.



Primäres Thiophenyl-S-Sulfochlorphosphin.

Nach A. Michaelis[1] kann man die Sulfochlorphosphine nicht nur durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Phenole, sondern auch durch Addition von Schwefel an die primären und sekundären O-Chlorphosphine erhalten.

Auf diese Weise kann oben genannter Körper dargestellt werden. Ein Molekül primäres S-Chlorphosphin (5 g) und ein Molekül Schwefel (0,75) wurden im Einschmelzrohr 5 Stunden bis 120^0 erhitzt. Auch hierbei muss die Temperatur wegen der leichten Zersetzbarkeit des Ausgangsmaterials streng

[1] Annalen der Chemie 293.

inne gehalten werden. Die Flüssigkeit destilliert im Vakuum bei 16 mm Druck und 168 bis 170° vollständig über. Der um 40° erhöhte Siedepunkt und der an Phosphorsulfochlorid erinnernde Geruch des Destillates wies auf eine Schwefelanlagerung hin. Die Analyse bestätigte die Annahme.

Schwefelbestimmung.

0,3854 g Menge Substanz gaben 0,7565 Ba SO_4, entsprechend einem Gehalte von 26,27 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 26,33 %	26,27 %

Das Thiophenyl-S-Sulfochlorphosphin hat ähnliche Eigenschaften wie das Phosphorsulfochlorid. Es wird von Wasser fast gar nicht angegriffen, weshalb es zwecks Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann.

Versuche zur Darstellung eines primären Thiophenyl-S-Oxychlorphosphins und eines primären Thiophenyl-S-Selenochlorphosphins.

Nachdem es im vorigen Versuch geglückt war, den Phosphor durch Schwefel in seine Maximalvalenz überzuführen, war es interessant, zu erfahren, ob das S-Chlorphosphin unverändert 1 Atom Sauerstoff aufzunehmen vermag und somit indirekt zu einem Vertreter der bisher noch nicht dargestellten S-Oxychlorphosphine führt. Die einzige Methode, die in Frage kommen konnte, war die Oxydation vermittelst chlorsaurem Kali, mit welchem man Phosphortrichlorid in Phorphoroxychlorid überführen

kann. Das genannte Salz wurde in feinst verriebenem Zustande in der berechneten Menge portionsweise dem auf 80° im Ölbade erwärmten S-Chlorphosphin zugefügt. Die Reaktion ging in langsamer und ruhiger Weise vor sich. Nach Beendigung derselben wurde der Kolbeninhalt im Vakuum unter Kühlung der Vorlagen destilliert.

Bei 15 mm Druck und 50° gingen bereits einige Gramm einer beweglichen dünnflüssigen Substanz über, dann stieg das Thermometer ohne Aufenthalt bis 170° bei welcher Temperatur ein gelblich gefärbtes, dickes Öl überdestillierte, das in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Die Destillation wurde nunmehr unterbrochen, um beide Produkte einer qualitativen Untersuchung zu unterziehen. Das erste war Phosphoroxychlorid, da es mit Wasser Salzsäure und Phosphorsäure bildete, das zweite war Cl- und P-frei und hatte den Schmelzpunkt 61°, demnach war es Phenyldisulfid. Der im Kolben zurückgebliebene Teil wurde mit Äther aufgenommen und mehrmals umkrystallisiert. Neben Phenyldisulfid fand sich auch noch tertiäres Phosphin vor. Die Oxydation hatte demnach zu einer vollständigen Zerstörung des primären Thiophenyl-S-Chlorphosphins geführt. Die Reaktion scheint in zwei Phasen zu verlaufen.

$$\text{I. } 3\ C_6H_5SPCl_2 + 2O =$$
$$= (C_6H_5S)_3P + 2\ POCl_3$$

$$\text{II. } 2\ (C_6H_5S)_3P + 5\ O =$$
$$= 3\ (C_6H_5S)_2 + P_2O_5$$

Das Phosphorpentoxyd, das nicht direkt nachgewiesen werden konnte, war durch Luftfeuchtigkeit in Phosphorsäure übergeführt und wurde als solche identificiert.

Obgleich es wenig aussichtsvoll war, durch Erhitzen von Selen und primären S - Chlorphosphin zu einem Selenochlorphosphin zu gelangen, da Selen zu den Chlorphosphinen ebensowenig Affinität hat, wie zu Phosphortrichlorid, so unternahm ich doch den Versuch, indem ich beide Substanzen im gleichen Molekularverhältnis im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden bis 130° erhitzte. Durch Nachwiegen des abfiltrierten und getrockneten Selens konnte festgestellt werden, dass eine Addition des Selens nicht stattgefunden hatte. Ein höheres Erhitzen ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Chlorphosphins ausgeschlossen.

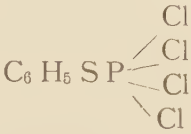
Versuche zur Darstellung von Chlor- und Bromadditionsprodukten des primären Thiophenyl-S-Chlorphosphins.

Anschütz und Emery[1], wie Hofmann[2] und auch Jedamski[3] zeigten, dass der Phosphor im Phenol - O - Chlorphosphin, wie im Parakresol-O-Chlorphosphin und im Pseudocumenol-O-Chlorphosphin Chlor addieren kann. Alle drei Chemiker hatten jedoch bei der Reindarstellung wie bei der Analyse der Körper Schwierigkeiten infolge ihrer grossen hygroskopischen Eigenschaften zu überwinden. In dem hier vorliegenden Falle waren die Aussichten auf ein Chloradditionsprodukt

[1] Annalen d. Chemie 239,312
[2] Dissertation Rostock 1895
[3] „ „ 1897

sehr gering da der Phosphor grosse Neigung zeigte sich abzuspalten.

Um ev. zu einer Verbindung



zu gelangen leitete ich gut getrocknetes Chlorgas direkt in das mit Eiswasser gekühlte primäre S-Chlorphosphin ein. Nach öfterem Durchrühren setzten sich am oberen Rand des Gefässes kleine, weiche Nadeln an, während die Flüssigkeit ganz den Charakter des Phosphortrichlorides annahm. Die Krystalle kennzeichneten sich als Phenyldisulfid. Durch Destillation mit unvermindertem Drucke konnte ersteres und letzteres in reinem Zustande erhalten werden. Die Reaktion war also entsprechend der Gleichung verlaufen: $2\,C_6H_5\,S\,P\,Cl_2 + Cl_2 = (C_6H_5)_2\,S_2 + 2\,P\,Cl_3$. Es hatte sich auch bei diesem Versuche gezeigt, dass der Phosphor nur sehr locker an den Thiophenolrest gebunden ist und dass derselbe, wenn er mit freiem Halogen oder Sauerstoff in Berührung kommt, seine grössere Affinität zu diesen durch Vereinigung mit ihnen zu erkennen giebt.

Es scheiterten auch die Versuche, durch Phosphorpentachlorid ein Tetrachlorid, ebenso vermittelst Brom und Jod Additionsprodukte zu erhalten.

Versuche zur Darstellung von Diaethylester und Diphenylester bezw. Dianilid und Diphenylhydrazid des primären Thiophenyl-S-Chlorphosphins.

Es war bisher in fast allen Fällen möglich gewesen, von den primären O- und N-Chlorphosphinen

Ester darzustellen. Bei dem vorliegenden S-Chlorphosphin gelang es mir jedoch in keiner Weise solche zu erhalten. Bei dem ersten Versuch liess ich zwei Moleküle wasserfreien Alkohol auf ein Molekül primäres Thiophenyl - S - Chlorphosphin tropfenweise einwirken. Unter Erwärmen und lebhafter Salzsäureentwickelung trat die Reaktion ein. Um überschüssige Salzsäure zu entfernen, wurde die eine Hälfte des Reaktionsproduktes in Wasser gegossen, die ölartig abgeschiedene Flüssigkeit in Äther aufgenommen und die ätherische Schicht bis zum Entfernen der Chlorwasserstoffsäure mit Wasser ausgewaschen. Die ätherische Lösung wurde mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet Die andere Hälfte wurde durch mehrtägiges Absaugen im Vakuum von Alkohol und Salzsäure befreit. Beide verschieden behandelten Flüssigkeiten hatten gleiches Aussehen und einen an Thiophenol erinnernden Geruch. Der Inhalt des einen Schälchens wurde versuchsweise bei gewöhnlichem Luftdrucke destilliert. Bei 165—170° und 180—192° gingen zwei von einander vollständig verschiedene Flüssigkeiten über, indem die erste Phosphor- die zweite Schwefelfrei war. Jene war Thiophenol, diese Phosphorigsäureäthylester. Die zweite Portion gab im Vakuum destilliert dieselben Resultate. Der chemische Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$3\,(C_2H_5OH + C_6H_5SPCl_2 =$$
$$(C_2H_5O)_3P + C_6H_5SH + 2\,HCl$$

Da vielfach bei der Darstellung von Estern aus Chlorphosphinen absoluter Alkohol nicht zum Ziele

geführt hatte, so versuchte ich, nach der von Kärsten[1], Hülsberg[2] und von Steinkopf[3] bei der Gewinnung von N-Sulfochlorphosphinestern angewandten Methode durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Chlorphosphin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!P \cdot SC_6H_5 + 2\ C_2H_5ONa =$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!P \cdot SC_6H_5 + 2\ NaCl$$

den Ester zu gewinnen.

In etwa 10 g absolutem Alkohol wurden unter Kühlung in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 1,7 g metallisches Natrium gelöst. In diese trübe Lösung, die einem Gehalte von 3,4 g Natriumalkoholat oder 2 Mol. entsprach, wurden ein Molekül (7,8 g) Monothiophenol-S-Chlorphosphin eingetragen, nach deren Mischung sofort ein weisser Niederschlag von Chlornatrium entstand. Der Kolbeninhalt wurde noch zwei Stunden zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Trennung von Chlornatrium wurde der Inhalt filtriert und das Filtrat im Exsikkator von überschüssigem Alkohol durch Absaugen befreit. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wurde von der Flüssigkeit abgesondert und letztere im Vakuum destilliert. Der niedrige Siedepunkt liess nicht auf einen Ester schliessen. Die Analyse

---

[1] Inaug. Dissert. Rostock 1895
[2] „ „ „ 1896
[3] Steinkopf Dissertation Rostock 1897

ergab auch hier die Abwesenheit von Schwefel. Der vorliegende Körper war der schon beim ersten Versuch gefundene Phosphorigsäureäthylester. Der zuerst ausgeschiedene feste Körper wurde am Schmelzpunkt 76—77° als tertiäres S-Phosphin erkannt. Der Vorgang beim zweiten Versuch war naturgemäss von dem des ersten verschieden. Anstatt ein Molekül des Chlorphosphins und drei Moleküle Alkohol traten diesmal drei Moleküle des ersteren und sechs Moleküle Natriumalkoholat in Reaktion.

$$3\ C_6H_5SPCl_2 + 6\ C_2H_5ONa = (C_6H_5S)_3P + 2\ (C_2H_5O)_3P + 6\ NaCl$$

Die Einwirkung von Phenol auf Thiophenol entsprach derjenigen des Alkohols.

Um zu einem Dianilid des primären Thiophenyl-S-Chlorphosphins entsprechend der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!P-SC_6H_5$$

zu gelangen, löste ich ein Molekül Chlorphosphin in Benzol und fügte unter Umschütteln 4 Moleküle Anilin hinzu.

Die Einwirkung des Anilins war eine ziemlich heftige, denn es trat starke Erwärmung ein, so dass gekühlt werden musste. Später wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das salzsaure Anilin abfiltriert und das Benzol verdunstet. Es hinterblieb ein dickes, gelbes Öl, in welchem sich nach einigen Tagen kleine Krystalle zeigten, die stickstoffrei waren. Krystalle anderer Natur waren auch

nach monatelangem Stehen der gelben, zähen Masse im Exsikkator nicht zu erhalten, und selbst dann nicht, als die Masse zur Befreiuug von dem noch eingeschlossenen überschüssigen Anilin erst mit salzsäurehaltigem, dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen worden war. Einige Analysen dieser Verbindung ergaben Prozentzahlen, die sich den theoretisch berechneten nicht näherten.

Versuche mit Phenylhydrazin und Piperidin endigten ebenfalls ergebnislos. Bei letzterem konnte das Auftreten von tertiärem S-Phosphin nicht konstatiert werden.

Derivate des tertiären Thiophenyl-S-Phosphins.

Dasselbe ist im Gegensatze zu dem primären S-Chlorphosphin ein sehr reaktionsfähiger Körper. Es hat zu den Elementen der Sauerstoffgruppe eine grosse Affinität, doch erhält man nur die Verbindungen mit Schwefel und Selen direkt aus den Komponenten. Die Halogene wirken bei dieser Verbindung ebenso wenig addierend, als beim primären S-Chlorphosphin. Jodmethyl gab nur in einem Falle eine leichtzersetzliche Phosphoniumverbindung.

Darstellung des tertiären Thiophenyl-S-Phosphinsulfids.

Zur Darstellung des genannten Körpers ist es nur nötig, die der Formel entsprechende Mengen von tertiären Phosphin und Schwefel in etwas

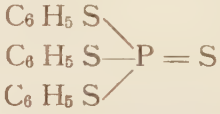
Schwefelkohlenstoff zu lösen und diese Lösung im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 120° zu erhitzen. Das Sulfid hinterbleibt als blätterig krystallinische Masse, wenn es aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt ist 86°.

Schwefelbestimmung.

0,2580 g Substanz gaben 0,6094 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 32,86% S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 32,82 %	32,86 %

Die gefundene Menge Schwefel entpricht der Verbindung:



Darstellung eines Thiophenyl-S-Phosphinselenids.

Dieselbe gleicht dem Verfahren bei der Herstellung eines Phosphinsulfids. Ein Teil Selen wurde mit drei Teilen tertiären S-Phosphin im Porzellanmörser innigst verrieben und hierauf mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr 12 Stunden bis 200° erhitzt. Durch mehrere Versuche wurde gefunden, dass Schwefelkohlenstoff die Vereinigung begünstigt, während ohne denselben sich sehr leicht Selen in rotbraunen Flocken wieder abscheidet. Das Reaktionsprodukt wurde mit wasserfreiem Äther verdünnt und filtriert. Das Selenid krystallisiert in schönen, messbaren, hellgelben, glänzenden Krystallen, schmilzt bei 95° und ist ohne Zersetzung in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff,

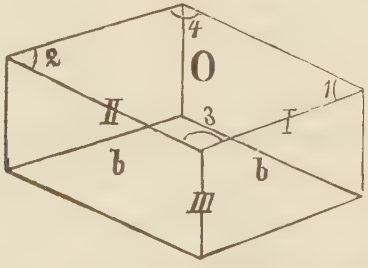
Chloroform und Äther leicht löslich. Wasserhaltige Lösungsmittel bewirken eine Zersetzung. An der Luft färbt es sich rotbraun. Die schöne Flächen- und Winkelausbildung veranlasste mich, eine Messung derselben ausführen zu lassen.

Herr stud. Obarski hatte die Güte mir Folgendes darüber mitzuteilen. Die Krystalle haben die Form monokliner Tafeln, bestehend aus einer Kombination von Vertikalprisma (bb) = a : b : ∞ c = ∞ P und Basis (O) = Basisches Pinakoid ∞ a : ∞ b : c = OP.

Dass dieser Körper in Bezug auf seine Krystallform dem monoklinen und nicht etwa dem triklinen, oder hexagonaten (Rhomboeder) System angehört, ergiebt sich aus folgender Winkelmessung:

I = 131° 57′	1 = 47° 50′
II = 131° 58′	2 = 47° 49′
III = 132° 10′	3 = 132° 10′
	4 = 132° 10′.

Folgende Skizze veranschaulicht das Bild eines Krystalles.



Eine Selenbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die durch Salpetersäure aufgeschlossene Substanz in einem langen am Rückflusskühler

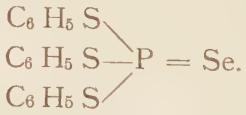
angeschmolzenen Kolben, der oben durch ein mit angefeuchteten Glasperlen gefülltes Röhrchen verschlossen war, in stark salzsaurer Lösung gekocht wurde, bis die Salpetersäure zerstört und alle Selensäure reduziert war. Dieser Lösung wurde Natriumbisulfit in kleinen Portionen zugefügt. Die sich entwickelnde schweflige Säure reduzierte sofort die selenige Säure zu rotem, durch längeres Kochen schwarz und kompakt werdenden Selen. Dieses wurde auf einem bei 100° getrockneten und dann gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Selenbestimmung.

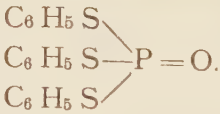
0,4288 g Substanz gaben 0,0688 g Selen, entsprechend einem Gehalte von 17,19 % Se.

Berechnet:	Gefunden:
Se = 18,08 %	17,19 %

Die Analyse bestätigte die Formel:



Darstellung eines Thiophenyl-S-Phosphinoxyds.



Um diesen Körper zu erhalten hat man nur nötig, fein gepulvertes S-Phosphin in 30% Wasserstoffsuperoxyd einzutragen und das Ganze zu

erwärmen. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, die mit einem plötzlichen Erstarren des vorher geschmolzenen Phosphins endigt Auf dem Thonteller getrocknet und aus Äther umkrystallisiert, erhält man prachtvolle, durchsichtige und stark lichtbrechende Krystalle mit dem Schmelzpunkt 115°. Die Oxydation des in Eisessig gelösten Thiophenyl-S-Phosphins vermittelst Kaliumpermanganat geht nicht so glatt von statten. Neben etwas Phosphinoxyd findet man auch Phenyldisulfid und Phosphorsäure vor. Es geht daher die Oxydation leicht über das gewünschte Mass hinaus

Kohlenstoffbestimmung.

0,3150 g Substanz gaben 0,6656 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 57,62 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,75 %	57,62 %.

Wasserstoffbestimmung.

0,3150 g Substanz gaben 0,1170 g Wasser, entsprechend einem Gehalte von 4,12 % H.

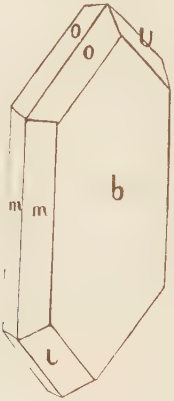
Berechnet:	Gefunden:
H 4,01 %	4,12 %.

Über die Krystallform ist Folgendes zu sagen: Sie besteht aus einer Kombination von Klinopinakoid (b.) = ∞ a:b: ∞ c = ∞ $\breve{P}$ ∞, Vertikalprisma (m) a : b : ∞ c = ∞ P negativer Hemipyramide (O) a : b : c = — P und positiver Hemipyramide (u) = a : b : c = P.

Eine Winkelmessung kann wegen der winzig kleinen Pyramidenflächen nicht vorgenommen werden Da auf dem Klinopinakoid schiefe Auslöschung $37^1/_2{}^0$

und auf dem Prisma gerade Auslöschung vorhanden ist, so gehören die Krystalle des tertiären Thiophenyl-S-Phosphinoxyds zu dem monoklinen System.

Unter den angegebenen Verhältnissen haben die Krystalle folgendes Aussehen.



Versuche zur Darstellung eines Thiophenyl-S-Phosphoniumjodides.

Die Darstellung der Phosphoniumverbindungen aus tertiären O- und N-Phosphinen bereitete bisher keine grossen Schwierigkeiten. Vielfach reagierte Jodmethyl schon in der Kälte unmittelbar nach der Berührung mit den Phosphinen; war dies nicht der Fall, so genügte ein 6—12 stündiges Erhitzen bis 100°, um dasselbe anzulagern. In dem hier vorliegenden Falle wurde das Phosphin mit überschüssigem Jodmethyl 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die tiefrotbraune Flüssigkeit wurde im

Exsikkator durch Evakuieren von überschüssigem Jodmethyl befreit. Eine Krystallbildung konnte nach langem Stehen nicht bemerkt werden. Unter 10 verschiedenen Versuchen gelang es nur einmal, als das rotbraune Reaktionsgemenge mit viel wasserfreiem Äther verdünnt wurde, ein gelblich weisses, jodhaltiges Krystallpulver zu erhalten, das aber, bevor es analysiert werden konnte, zu einer rotbraunen Flüssigkeit zerfloss. Um festzustellen, welcher chemische Vorgang bei den übrigen Versuchen sich abgespielt hatte, wurde das Einwirkungsprodukt mit Wasser und verdünnter Natronlauge versetzt, um Jod zu binden.

Aus diesem Gemisch wurde mit Wasserdämpfen eine klare auf Wasser schwimmende, ölige Flüssigkeit übergetrieben, die mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert wurde. Bei unvermindertem Druck und 195° ging die Hauptmasse über, ihrem Siedepunkte nach war dieselbe als der Methylester des Thiophenols anzusehen. Der Phosphor fand sich im Kolbenrückstand als Phosphorsäure vor. Der Verlauf der Reaktion wird danach wahrscheinlich durch folgende Gleichung veranschaulicht.

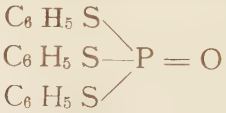
$$(C_6 H_5 S)_3 P + 3 JC H_3 =$$
$$3 C_6 H_5 S CH_3 + PJ_3$$

Versuche mit Bromäthyl und Jodäthyl gaben dieselben negativen Resultate.

Chlor und Brom spalten ebenfalls den Phosphor des tertiären Phosphins ab und vereinigen sich mit ihm zu Phosphortrichlorid bezw. Phosphortribromid.

Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Thiophenol.

Tertiäres Thiophenyl-S-Phosphinoxyd.



Um ev. zu einem primären und sekundären S-Oxychlorphosphin zu gelangen liess ich zwei Teile Phosphoroxychlorid auf ein Teil Thiophenol in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 6 Stunden im Ölbade bei 125—140° auf einander einwirken. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung wurde die Flüssigkeit in einem Fraktionierkolben, dessen Rohransatz gekühlt wurde, destilliert und zwar im luftverdünnten Raume unter beständigem Zutritt von trockener Kohlensäure durch ein Kappillarrohr. Bei 15 mm Druck ging bis 100° überschüssiges Phosphoroxychlorid über. Von da bis 165° verlief die Temperaturzunahme äusserst rasch und nunmehr ging ein gelblich weisses Öl über, das in dem gekühlten Rohr erstarrte und den Abfluss versperrte. Infolgedessen wurde die Destillation unterbrochen und eine Analyse der erhaltenen Substanzen vorgenommen. Das zuerst erhaltene Phosphoroxychlorid wurde noch einmal destilliert und es fand sich hierbei, dass auch Phosphortrichlorid beigemischt war. Da das Ausgangsmaterial vollständig rein war, so konnte dasselbe nur durch die

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Thiophenol entstanden sein. Der im Kolben zurückgebliebene und inzwischen erstarrte Rest wurde aus Äther umkrystallisiert. In Bezug auf Aussehen, Krystallform, Schmelzpunkt u. s. w. stimmte der Körper genau mit dem wiederholt erhaltenen Phenyldisulfid überein. Der Versuch wurde noch einmal unter Anwendung eines grossen Überschusses von Phosphoroxychlorid und einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt, er ergab aber dieselben Resultate.

Den erhaltenen Produkten gemäss ist der Verlauf der Reaktion, wie folgt, anzunehmen:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5S\left[H \\ C_6H_5S\right[H \end{matrix} + O\right]PCl_3 =$$

$$(C_6H_5S)_2 + PCl_3 + H_2O$$

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl.$$

Die Salzsäure ist also nicht ein Produkt der direkten Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Thiophenol, sondern eine sekundäre Erscheinung. Auf Grund meiner sorgfältigen Versuche kann wohl behauptet werden, dass die Darstellung von primären und sekundären S-Oxychlorphosphinen ausgeschlossen ist. Auch konnte ich auf diesem Wege nicht zu einem tertiären S-Phosphinoxyd, wie es Schwarze durch Kochen von Phosphoroxychlorid mit Thiophenol erhalten hat, gelangen.

Es glückte jedoch auf einem andern Wege das S-Phosphinoxyd darzustellen, indem ich mir Thiophenolnatrium darstellte und auf 3 Moleküle des in Äther suspendierten Materials 1 Molekül

Phosphoroxychlorid tropfenweise einwirken liess. Die deutlich wahrnehmbare Reaktion beendigte ich durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Nachdem das gebildete Chlornatrium abfiltriert und der Äther zur Hälfte abdestilliert war, zeigten sich bald jene Krystalle, die schon bei der Oxydation des tertiären S-Phosphins erhalten wurden. Sie schmelzen bei 115° – 116° und lösen sich mehr und weniger leicht in allen bekannten Lösungsmitteln. Kochendes Wasser zersetzt sie in Thiophenol und Phosphorsäure.

$$(C_6H_5S)_3PO + 3H_2O = H_3PO_4 + 3C_6H_5SH.$$

Die Analyse, die sich das erste Mal nur auf Kohlenstoff und Wasserstoff erstreckte, wurde diesmal durch eine Phosphorbestimmung ergänzt.

Phosphorbestimmung:

0,2622 g Substanz gaben 0,0753 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,27 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 8,28 %	8,27 %.

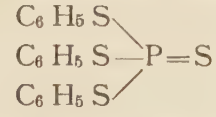
Versuche durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das S-Phosphinoxyd zu primären S-Oxychlorphosphin zu gelangen, nach der Gleichung:

$$(C_6H_5S)_3PO + 2POCl_3 = 3C_6H_5SOPCl_2$$

missglückten ebenfalls.

Die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Thiophenol.

Tertiäres Thiophenyl-S-Phosphinsulfid.



Die im vorigen Kapitel beschriebenen Versuchsanordnung wurden auch hierbei analog angewandt. Es zeigte sich, dass das Phosphorsulfochlorid genau wie Phosphoroxychlorid auf Thiophenol einwirkt. Das gesammte Thiophenol wurde zu Phenyldisulfid oxydiert, das Phosphorsulfochlorid zu Phosphortrichlorid reduziert.

Durch die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf in wasserfreiem Benzol verteiltem Thiophenolnatrium konnte leicht ein S-Sulfid dargestellt werden. Erhitzt man Thiophenol mit überschüssigem Phosphorsulfochlorid im zugeschmolzenen Rohr 20 Stunden von 120—180° und entfernt in 2 Unterbrechungen den starken Druck der entwickelten Salzsäure, so gelingt es, überraschender Weise, ebenfalls das tertiäre Phosphinsulfid zu erhalten.

Auch das in der Einleitung meiner Schrift erwähnte von Autenrieth und Hildebrandt bei der Darstellung von O-Sulfochlorphosphinen angewandte Verfahren wurde versucht, es führte jedoch zu keinem positiven Resultate. Phosphorsulfochlorid wirkt unter den von mir angewandten Versuchsbedingungen auf eine alkalische Thiophenollösung derartig

ein, dass Phenyldisulfid, Chlornatrium und das Natriumsalz der Thiophosphorsäure enstehen.

Nach diesen Thatsachen lässt sich der Verlauf der Reaktion durch folgende Formel zum Ausdruck bringen.

$$6\,C_6H_5SNa + 6\,NaOH + 2\,PSCl_3 = 3\,(C_6H_5S)_2 + 6\,NaCl + 2\,Na_3PO_3S$$

Kohlenstoffbestimmung.

0,2257 g Substanz gaben 0,4633 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 55,51 % C

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,59	55,51

Wasserstoffbestimmung.

0,2257 g Substanz gaben 0,0535 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 2,57 % H

Berechnet:	Gefunden:
H = 3,84 %	2,57 %

Schwefelbestimmung.

0,2460 g Substanz gaben 0,5910 Ba SO_4, entsprechend einem Gehalte von 32,97 % S

Berechnet:	Gefunden:
S = 32,82 %	32,97 %

In Bezug auf die Eigenschaften dieses Körpers gilt dasselbe, was schon früher bei der ersten Darstellung gesagt worden ist.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, Juli 1902.